om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

Die Reindarstellung des Chitins aus Boletus edulis

von

Emil Scholl.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

I.

E. Winterstein[1] wirft in einer Arbeit über die Membranen der Pilze die Frage auf, ob sich das Chitin aus den Membranen der Pilze rein darstellen läßt, und kommt auf Grund der von ihm angestellten Versuche zu dem Ergebnis, daß dies vorläufig nicht möglich sei. »Die Pilze enthalten zweifellos einen Chitinkörper; derselbe ist aber stets von Kohlehydraten begleitet, die sich zum Teile leicht durch verdünnte Säuren oder Alkalien ausziehen lassen, daneben finden sich aber auch solche, welche erst durch konzentrierte Schwefelsäure leicht in Lösung gebracht und hierbei hydrolysiert werden.«

E. Gilson[2] stellte allerdings aus *Agaricus campestris* einen Körper dar, der in seiner Elementarzusammensetzung gut mit Chitin übereinstimmt, macht aber leider über das Verhalten seines Präparates gegenüber konzentrierten Alkalien keine Angaben und findet es bei der Darstellung dieser Substanz aus *Boletus* nicht für notwendig, eine Elementaranalyse durchzuführen. Im übrigen kommt er zu ähnlichen Resultaten wie E. Winterstein.

---

[1] E. Winterstein, Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandteile (II. Abhandlung). Zeitschrift für physiol. Chemie, *21*, 134.

[2] E. Gilson, siehe »Chemie der höheren Pilze«, Monographie von Dr. Jul. Zellner, p. 129; und E. Winterstein, l. c.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

In jüngster Zeit hat sich mit der Frage der Gewinnung von Chitin aus Pilzen K. S. Iwanoff[1] beschäftigt. Er erhielt aus Membranen, die er aus *Boletus edulis* gewann, bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure nur etwa 40% salzsaures Glucosamin anstatt 75 bis 90%, und er gelangte zur Schlußfolgerung: »Die Analysen der Zellmembranen der Pilze ergaben in Bestätigung der Entdeckungen von E. Winterstein und E. Gilson die Gegenwart von Chitin, wobei anscheinend das Chitin mit einer nicht näher bestimmten stickstoffreichen Substanz verbunden ist.«

Gelegentlich einer Untersuchung über tierisches Chitin, die O. v. Fürth gemeinsam mit mir durchführte, machte ich die Wahrnehmung, daß das tierische Chitin in seinem Verhalten gegenüber konzentrierten Alkalien wesentlich andere Eigenschaften zeigt als die sogenannte Pilzcellulose. Beide ergeben aber die gleichen Spaltungsprodukte: Glucosamin und Chitosan.

Verfolgt man die ziemlich umfangreiche Literatur über das tierische Chitin, so wird man gewahr, daß man es, obwohl über die Konstitution dieses Körpers nur sehr wenig bekannt ist, mit einer Substanz von charakteristischen Eigenschaften zu tun hat. Unter anderem ist Chitin verschiedenster Herkunft immer in konzentrierten Alkalilösungen selbst nach tagelangem Kochen unlöslich. Wesentlich anders verhalten sich die von E. Winterstein[2] hergestellten »Pilzcellulosepräparate«. »Sie lösten sich zum großen Teile in kalter, verdünnter, fünf- bis zehnprozentiger Lauge.« Sie gaben nach der hydrolytischen Spaltung durch Salzsäure erst nach der Dialyse durch Pergamentschlauch Krystalle von salzsaurem Glucosamin etc.

Behandelt man feingepulverte, lufttrockene Pilze nach der Extraktion mit Alkohol, Äther und Wasser mit 5 bis 6% Lauge, so tritt zwar teilweise Lösung ein, jedoch enthält die Lösung keinen mit Chitin identischen Körper. Es fällt nun schwer, anzunehmen, daß die von Winterstein erhaltenen Präparate in

[1] K. S. Iwanoff, Über die Zusammensetzung der Eiweißstoffe und Zellmembranen bei Bakterien und Pilzen. Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie, Bd. I, p. 524.

[2] E. Winterstein, Zur Kenntnis der in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandteile (I. Abhandlung); Zeitschrift für physiol. Chemie, *19*, 537.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

ihrer Zusammensetzung primär der Zusammensetzung der Pilzmembranen entsprechen, denn Winterstein ließ auf die Pilze Säuren und starke Oxydationsmittel, wie das Schulze'sche und Hofmeister'sche Gemisch, einwirken. Nun zeichnet sich aber gerade Chitin durch Indifferenz gegen Alkalien und leichte Angreifbarkeit durch Säuren aus. Diese letzteren Eigenschaften des Chitins gaben daher einen Fingerzeig, auf welchem Wege es möglich sein kann, aus Pilzen Chitin zu gewinnen, wenn die Membransubstanz der Pilze überhaupt mit dem Chitin identisch ist.

Kocht man die fein zerriebenen Fruchtkörper (Strünke und Hüte) von *Boletus edulis* abwechselnd mit Wasser und zehnprozentiger Kalilauge und schließt die Einwirkung von Säuren, die Hydrolyse herbeiführen könnten, aus, so gelangt man, wie weiter unten gezeigt wird, zu reinem Chitin, also auf einem relativ sehr einfachen Wege.

Interessant hierbei ist, daß bereits Braconnot[1] im Jahre 1811, zu einer Zeit also, wo das Chitin noch nicht bekannt war (es wurde erst 1823 von Odier in den Flügeln von Insekten und im Panzer von Crustaceen entdeckt),[2] durch Auspressen der frischen Pilze und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien zu einer mehr oder weniger weißen, weichen, elastischen, geschmacklosen Masse gelangte, die er Fungin nannte. Inwieweit dieses Fungin, das auf dieselbe Weise wie das von mir gewonnene Chitin dargestellt wurde, wirklich mit dem Chitin übereinstimmt, bin ich nicht anzugeben in der Lage, da mir die Originalarbeit nicht zugänglich war.

Jedenfalls wurde der von Braconnot eingeschlagene Weg, wohl auf die Autorität Payen's hin, verlassen, und von da ab gebrauchten fast alle Untersucher von Pilzen etwa folgende Darstellungsmethode. Die Pilze wurden mit Alkohol und Äther extrahiert, hierauf mit Wasser, verdünnten Säuren

---

[1] Siehe E. Winterstein, l. c., und »Chemie der höheren Pilze« von Zellner, p. 123.

[2] Otto v. Fürth, Vergleichende chem. Physiologie der niederen Tiere, p. 471.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

und Alkalien behandelt, dann folgte eine oft wochenlange Einwirkung von Schulze'schem oder Hofmeister'schem Gemisch in der Kälte. Es trat also, nachdem einmal Payen nach seiner Methode Analysenresultate erhalten hatte, die auf Cellulose gut stimmten, die Tendenz zutage, die Anwesenheit von Cellulose, respektive ihr verwandter Kohlehydrate anzunehmen und die Bemühungen aller Untersucher bis Gilson und Winterstein liefen darauf hinaus, die vermutete, aber durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisbare Cellulose aufzufinden. Selbst De Bary,[1] dem die Eigenschaft der Pilzmembranen auffiel, daß sie nach dem Behandeln mit Kalilauge und darauffolgendem Digerieren mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure die charakteristische Jodreaktion der Cellulose nicht zeigten, ebenso wie sie in Kupferoxydammoniak unlöslich waren, glaubte höchstens annehmen zu dürfen, daß eine besondere Form der Cellulose vorliege, die er Pilzcellulose nannte.

Gegen De Bary's Annahme einer Pilzcellulose wandte sich C. Richter[2] in einer vom Standpunkt meiner Untersuchung bemerkenswerten Arbeit, die im hiesigen Institut durchgeführt wurde. Er ließ verschiedene Pilze, darunter *Polyporus Ribes* und *fomentarius* einige Wochen in Kalilauge liegen und erhielt dann Violett- und Blaufärbungen nach der Einwirkung von Chlorzinkjod. Daraus folgerte er, daß die Membranen der Pilze aus Cellulose bestehen. Gilson's und Winterstein's Arbeiten erschienen erst einige Jahre später, die Annahme war mithin begreiflich. In Wirklichkeit dürfte auch C. Richter Chitin in Händen gehabt haben. Allerdings gibt weder die Pilzcellulose nach Winterstein, noch das von mir aus *Boletus edulis* dargestellte Chitin blaue oder blauviolette Färbungen mit Chlorzinkjod, doch ist es immerhin möglich, daß das Chitin aus obigen Pilzen die genannten Färbungen zeigt, wie ja auch tierisches Chitin keine einheitliche Reaktion mit Jod liefert.

---

[1] E. Winterstein, l. c.

[2] C. Richter, Beiträge zur genaueren Kenntnis der chemischen Beschaffenheit der Zellmembranen bei den Pilzen. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 83. Bd., p. 494.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

Entgegen den Feststellungen aller dieser Autoren glaube ich, wie ich weiter unten auseinandersetzen werde, den Nachweis erbracht zu haben, daß die Membranen aus *Boletus edulis* aus reinem Chitin, das die Eigenschaften des tierischen Chitins zeigt, in höchstens ganz lockerer Bindung mit einem stickstofffreien Kohlehydrat bestehen und daß dies wahrscheinlich für alle chitinhältigen Pilze gilt, was in einer folgenden Arbeit nachzuweisen versucht werden soll.

II.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich die getrockneten Hüte und Strünke von *Boletus edulis*. Die sehr reinen Pilze stammten von einem Händler in Eisenstein im Böhmerwald.

Die lufttrockenen Pilze wurden fein gepulvert und mit der 20fachen Menge Wasser so oft ausgekocht, bis das Filtrat nahezu farblos ablief. Die beim Erkalten schleimig werdende Masse filtrierte an der Pumpe sehr langsam. Die Operation ließ sich durch die Anwendung gehärteter Filter beschleunigen. Am besten verfährt man so, daß nach einigen Stunden Absaugens die am Filter stehende Flüssigkeit vorsichtig abgegossen wird und die an das Filter angepreßte Substanz in eine Schale geblasen. Der Abguß wird neuerlich auf das gereinigte Filter gebracht und der Vorgang so oft wiederholt, als noch Flüssigkeit am Filter steht. Bei der Anwendung gehärteter Filter ist überdies eine Verunreinigung der Substanz durch Papierfasern vollkommen ausgeschlossen. Das Auskochen und Filtrieren von 1000 *g* Pilzen auf zwei Saugtrichtern von 18·5 *cm* Durchmesser nahm trotzdem einige Wochen in Anspruch. Die Anwendung der 20fachen Wassermenge ist unbedingt geboten. Arbeitet man mit weniger Wasser, so stellen sich dem Filtrieren unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein gelblichgrauer Rückstand, der unter dem Mikroskop die Elemente der Pilzmembran deutlich erkennen läßt.

Diese so erhaltene Masse wurde mit der zehnfachen Menge Kalilauge (1:10) übergossen und wenigstens eine Stunde lang

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

gekocht. Beim Erwärmen trat fast sofort unter ziemlich starker Ammoniakentwicklung Dunkelbraunfärbung auf. Das Reaktionsgemisch ließ sich jetzt sehr leicht filtrieren. Der Rückstand wurde möglichst gut abgepreßt und nun so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ablief. Nach drei- bis viermaligem Kochen erhielt ich ein licht weingelbes Filtrat. Der Vorgang, abwechselndes Auskochen mit Lauge und Wasser, mußte zirka viermal wiederholt werden. Nach dem letztmaligen Auskochen mit Kalilauge lief das Filtrat weingelb ab und gab mit Säure keine Trübung mehr. Die Substanz wurde noch mehrmals mit Wasser gewaschen und stellte dann eine gelblichgraue, plastische, mit Wasser aufquellende Masse dar. Unter dem Mikroskop ließ sich das Scheinparenchym noch deutlich erkennen. Die feuchte Masse färbte sich mit Chlorzinkjod gelb, mit Jodjodkalium braun, ebenso mit Jod und Schwefelsäure. Das Präparat war in Kupferoxydammoniak stärkster Konzentration vollkommen unlöslich, ebenso beim Behandeln mit konzentrierter Kalilauge in der Siedehitze.

Die Substanz wurde zur weiteren Reinigung mit einer einprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat zu einem dünnen Brei angerührt und bis zur vollkommenen Umwandlung des Kaliumpermanganats in Mangansuperoxyd stehen gelassen. Die braune Masse wurde dann abgesaugt und mit äußerst verdünnter Salzsäure (1:40) erwärmt. Das Mangansuperoxyd ging in wenigen Minuten in Lösung und es blieben die fast weißen Membranen des Pilzes zurück. Zur Entfernung der Salzsäure wurde wiederholt mit Wasser behandelt. Die letzten Reste der Säure ließen sich nur sehr schwierig entfernen.

Da die Substanz kleine Anteile eines harzartigen Körpers enthielt (Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gaben die bekannte Violettfärbung), wurde zuerst mit 96prozentigem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol je dreimal erwärmt und der Alkohol durch wasserfreien Äther entfernt.

Nach dem Absaugen des Äthers wird das Präparat im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und später bei 40° im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält auf diesem Wege aus 1000 *g* lufttrockenen Pilzen 50 bis 60 *g* Rückstand, mithin 5 bis 6%.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

Die getrocknete Substanz besteht aus hellgrau gefärbten Krümeln, die selbst bei andauerndem Kochen in konzentrierter Kalilauge unlöslich sind. Schwefelsäure löst unter starker Braunfärbung. Die Lösung reduzierte nach dem Verdünnen mit Wasser sehr stark Fehling'sche Lösung.

Treibt man die Reste von absolutem Alkohol am Wasserbad ab, anstatt nachher mit Äther zu behandeln, so erhält man die Substanz in mehr oder weniger großen, äußerst zähen Stücken, die sich wegen ihrer Zähigkeit nicht zerkleinern ließen. Auffällig ist hierbei der Umstand, daß die der Glasschale anliegenden Teile spiegelglatt sind und rötlichbraun gefärbt, so daß die Substanz, wenigstens an diesen Stellen, dem Aussehen nach auffällig an tierisches Chitin erinnert.

Die Elementaranalyse des oben beschriebenen Körpers ergab folgende Resultate.

I. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes.

1. 0·3622 *g* Substanz gaben.... 0·2037 *g* H_2O,
   0·6012 CO_2,
   0·0097 Asche = 2·68 %

Mithin ergaben 0·3525 *g* aschenfreier Substanz

H ..... 6·41 %
C ..... 45·51

2. 0·3651 *g* Substanz gaben.... 0·2050 *g* H_2O,
   0·6007 CO_2,
   0·0095 Asche = 2·60 %

Mithin ergaben 0·3556 *g* aschenfreier Substanz

H ..... 6·40 %
C ..... 46·07

II. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

1. 0·8634 *g* Substanz, 0·8406 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 35·9 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

   d. s. 0·0526 *g* N = 5·98 % N.

2. 0·7758 *g* Substanz, 0·7553 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 32·0 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

   d. s. 0·0448 *g* N = 5·93 % N.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

3. 0·8525 *g* Substanz, 0·8300 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, verbrauchten 35·8 cm^3 $^1/_{10}$norm. H_2SO_4,

d. s. 0·0501 *g* N = 6·04% N.

III. Volumetrische Stickstoffbestimmung nach Dumas.

1. 0·227 *g* Substanz, 0·221 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, gaben bei 742 *mm* Luftdruck und 16° Temperatur 11·9 cm^3, d. s. 0·01351 *g* N bei 760 *mm* und 0° = 6·11% N.

2. 0·3255 *g* Substanz, 0·3169 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, gaben bei 742 *mm* Luftdruck und 16° Temperatur 17·0 cm^3 N, d. s. 0·0193 *g* N bei 760 *mm* und 0° = 6·08% N.

Die Resultate stellen sich folgendermaßen dar:

Nummer der Analyse	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff		Asche
			n. Kjeldahl	nach Dumas	
	in Prozenten				
1	46·51	6·41			2·68
2	46·07	6·40			2·60
1			5·98		
2			5·93		
3			6·04		
1				6·12	
2				6·08	

Vergleicht man die in nachfolgender Tabelle erhaltenen Analysenresultate von E. Winterstein, K. S. Iwanoff und den von mir gefundenen Zahlen einerseits mit den Analysenzahlen tierischen Chitins andrerseits, so ist die Übereinstimmung meiner Resultate mit den Zahlen aus den Analysen von tierischem Chitin eine sehr gute, obwohl ich etwas weniger Stickstoff fand als folgende Analysen für Chitin angeben.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

Art der Substanz	Autor	C	H	N	Asche	Anmerkung
		in Prozenten im Mittel der Analysen				
Pilzcellulose aus *Boletus edulis*	E. Winterstein[1]	43·49	6·37	3·61	4·55	
	K. S. Iwanoff[2]		—	3·07	0·80	
Chitin aus *Boletus edulis*	nach meinem Verfahren dargestellt	46·29	6·41	6·03	2·64	Die Stickstoffbestimmung im Mittel von fünf Analysen
Tierisches Chitin	nach K. S. Iwanoff[2]	46·21	6·28	8·22	—	
	nach O. v. Fürth[3]	46·37	6·48	6·42	—	Mittel von fünf Analysen

Um mich von der Reinheit der erhaltenen Präparate zu überzeugen, versuchte ich nach der von E. Winterstein[1] angegebenen Methode etwa gebildete stickstofffreie Kohlehydrate, respektive Glucose als Osazone zu isolieren. Der Versuch ergab die vollkommene Reinheit meiner Substanz.

Ich verfuhr folgendermaßen:

10 *g* Substanz wurde mit 25 *g* konzentrierter Schwefelsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde stark mit Wasser verdünnt und zirka 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte ich mit Bariumcarbonat. Das Filtrat war schwach gelb gefärbt und reduzierte sehr stark Fehling'sche Lösung. Nach dem Eindampfen zur Sirupkonsistenz wurde zweimal mit 96prozentigem Alkohol ausgezogen. Die gesammelten Filtrate wurden in einer Glasschale

[1] E. Winterstein, l. c.
[2] K. S. Iwanoff, l. c.
[3] O. v. Fürth, l. c.

om The Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

im Exsikkator zum Verdunsten hingestellt. Nach dem Abdunsten des Alkohols konnten weder makroskopisch noch mikroskopisch Krystalle von Glucose nachgewiesen werden. Versuche zur Herstellung eines krystallisierten Osazons mit essigsaurem Phenylhydrazin blieben ebenfalls erfolglos.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Befundes, daß es sich bei dem aus *Boletus edulis* gewonnenen Präparat um reines Chitin handelt, glaube ich durch folgende Versuche erbracht zu haben.

Bei der Hydrolyse des Chitins mit Salzsäure erhält man bekanntlich als Spaltungsprodukt das schön und leicht krystallisierende Glucosamin. Ledderhose[1] stellt es aus entkalkten Hummerschalen durch Zerkochen mit konzentrierter Salzsäure und Abdampfen, bis sich an der Oberfläche Krystalle bilden, dar. Er erhält das salzsaure Glucosamin auf diesem Wege in einer Ausbeute von 70 bis 75%.

E. Winterstein[2] versuchte mit seinen aus *Boletus edulis* erhaltenen Präparaten obigen Weg einzuschlagen. Er erhielt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus der sich schwarze, humose Massen ausschieden. Das Filtrat, zum Krystallisieren eingedampft, ergab keine Krystalle von salzsaurem Glucosamin. Ihm gelang es erst, das krystallisierte Spaltungsprodukt zu erhalten, nachdem er das Filtrat von den schwarzen, humosen Massen der Dialyse durch Pergamentschlauch unterwarf.

K. S. Iwanoff[3] stellte nach demselben Verfahren salzsaures Glucosamin aus *Boletus edulis* dar und erhielt etwa 40% Ausbeute.

Vollkommen verschieden von den Angaben E. Winterstein's und K. S. Iwanoff's verlief bei meinen Präparaten die Hydrolyse.

Ich erhielt beim Übergießen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad eine

[1] Ledderhose, Über Chitin und seine Spaltungsprodukte. Zeitschrift für physiol. Chemie, *2*, 213 bis 227.

[2] E. Winterstein, l. c.

[3] K. S. Iwanoff, l. c.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

dunkelbraun gefärbte Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert wurde. Am Filter blieb ein sehr geringer, dunkelbrauner Rückstand zurück. Das Filtrat wurde konzentriert und lieferte beim Stehen über Nacht, also ohne Dialyse, eine reichliche Menge gut ausgebildeter, schwach gelb gefärbter Krystalle, die sich in Wasser leicht lösten und aus dieser Lösung farblos krystallisierten. Die Krystalle sind hart, haben bittersüßen Geschmack und zeigen sämtliche von E. Winterstein und K. S. Iwanoff angegebene Reaktionen.

Das von mir aus *Boletus edulis* dargestellte Präparat ist so rein, daß sich obige Reaktion auch mikroskopisch durchführen läßt.

Einige Hundertelgramme Substanz wurden im Uhrgläschen mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure übergossen und am Wasserbad erwärmt. Es trat Lösung ein. Nach dem vorsichtigen Konzentrieren wurde erkalten gelassen und eine geringe Menge des Rückstandes auf einen Objektträger gebracht. Man sieht bei mäßiger Vergrößerung die prachtvollen und charakteristischen Krystalle von salzsaurem Glucosamin.

Quantitativer Krystallisationsversuch.

1. 9·74 *g* Substanz, 9·48 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, lieferten bei der ersten Krystallisation 7·1 *g* mit Alkohol getrockneter Krystalle von salzsaurem Glucosamin = **74·9%**.

   Die Krystallisation der Mutterlauge ging durch einen Unfall verloren.

2. 10·8 *g* Substanz, 10·51 *g* aschenfreier Substanz entsprechend, lieferten bei der ersten Krystallisation 6·18 *g* Krystalle, bei der zweiten Krystallisation 2·04 *g*, zusammen 8·22 *g* = **78·2%**.

   Die Mutterlauge nach der zweiten Krystallisation ergab beim weiteren Eindampfen keine Krystalle mehr, reduzierte aber noch sehr stark Fehling'sche Lösung.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Körpers bei der Kalischmelze.

25 *g* Chitin aus *Boletus edulis* wurden nach Winterstein in einem Kolben mit 100 *g* Kaliumhydroxyd und wenig Wasser versetzt und hierauf im Ölbad eine Stunde bei 180° erhitzt. Die breiige Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure fast neutralisiert, der Rückstand abgesaugt und mit Wasser

om The Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

gewaschen. Weiter verfuhr ich nach Fürth und Russo.[1] Das gewaschene Rohchitosan wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und filtriert. Am Filter blieb ein kleiner Rückstand. Das Filtrat wurde gefällt, sehr gut gewaschen, in der kleinsten möglichen Menge Wasser suspendiert und nun tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung zugesetzt, hierauf mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und nun in der Siedehitze mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß die Lösung gerade noch klar blieb. Dann wurde langsam erkalten gelassen.

Dieses so gewonnene salzsaure Chitosan wurde noch einmal gelöst und gefällt und das erhaltene reine Chitosan zuerst mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und das Wasser dann mit Alkohol verdrängt. Nach dem Trocknen bei 40° erhält man dunkelbraune Krümel, die die Lassaigne-Stickstoffreaktion zeigen. Die salzsaure Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nicht und zeigt das von Fürth und mir[2] aufgefundene Verhalten gegen salpetrige Säure.

Versetzte man eine wässerige Lösung von salzsaurem Chitosan tropfenweise mit einer fünfprozentigen Lösung von Natriumnitrit, so trat ohne Entwicklung von salpetriger Säure lebhafte Gasentwicklung ein und man erhielt einen sowohl in verdünnten Säuren, wie verdünnten Alkalien löslichen, in Alkohol unlöslichen Körper.

25 *g* Chitin aus *Boletus edulis* ergaben nach obigem Verfahren 6·6 *g* reines Chitosan. Fürth und Russo[1] erhielten aus 140 *g* trockenen, entkalkten Sepienschulpen unter günstigsten Bedingungen 45 *g* Chitosanchlorhydrat. Nimmt man nach der von Fürth und Russo angegebenen Formel an, daß auf 1 Molekül Chitosan 2 Moleküle Salzsäure kommen, so würden die von mir aus 25 *g* Chitin erhaltenen 6·6 *g* Chitosan 7·7 *g* Chitosanchlorhydrat entsprechen, d. s. 30·8%, während Fürth und Russo zirka 32% erhielten.

[1] O. v. Fürth und Michele Russo, Über krystallinische Chitosanverbindungen aus Sepienschulpen. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *8*, 163.

[2] O. v. Fürth und E. Scholl, Über Nitrochitine. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *10*, 197.

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

III.

Zusammenfassung.

1. Es ist gelungen, aus *Boletus edulis* (Hüten und Strünken) durch die Einwirkung von 10% Kalilauge in der Siedehitze unter Ausschluß von Säuren oder heftig wirkenden Oxydationsmitteln reines Chitin darzustellen. Die Ausbeute beträgt 5 bis 6% Chitin vom Gewicht der lufttrockenen Pilze.

2. Das erhaltene Chitin verhält sich chemisch genau wie tierisches Chitin. Es ist entgegen den von Gilson, Winterstein u. a. dargestellten Präparaten in konzentrierten Alkalien vollkommen unlöslich, wird hingegen von Säuren unter Hydrolyse leicht angegriffen.

3. Die Hydrolyse mit Salzsäure verläuft unter Bildung von salzsaurem Glucosamin in der von Ledderhose angegebenen Weise, also analog der Hydrolyse des tierischen Chitins. Eine Dialyse nach dem Erwärmen mit Salzsäure wie bei der Pilzcellulose ist nicht notwendig, man erhält aus der konzentrierten Lösung sofort wohlausgebildete Krystalle von salzsaurem Glucosamin. Die Ausbeute beträgt zirka 78% Krystalle, während z. B. K. S. Iwanoff nur zirka 40% erhielt.

4. Als weiterer Beweis der Reinheit des von mir erhaltenen Chitins sei angeführt, daß sich Krystalle von salzsaurem Glucosamin aus dem Chitin von *Boletus edulis* aus einigen Hundertelgrammen Substanz mikrochemisch erhalten lassen.

5. Die Alkalischmelze des Chitins verläuft, quantitativ verfolgt, ähnlich wie beim tierischen Chitin.

6. Die von Gilson, Winterstein, Iwanoff u. a. angenommene feste Verbindung von Chitin mit einem stickstofffreien Kohlehydrat trifft wenigstens für *Boletus edulis* nicht zu.

Die Befunde erklären sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Darstellungsmethode der »Pilzcellulose«: der mehrwöchentlichen Einwirkung von Säuren in der Kälte, Schulzeschem und Hofmeister'schem Gemisch. Dadurch fand wahrscheinlich sekundär aus dem Chitin die Bildung von Kohlehydraten statt.

7. Die Membranen von *Boletus edulis* bestehen der Hauptmasse nach aus reinem Chitin in höchstens lockerer

om The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biol

Bindung mit stickstofffreien Kohlehydraten. Vom chemischen Befunde abgesehen, geht dies auch aus dem mikroskopischen hervor. Das Scheinparenchym war selbst nach dem vierten Auskochen mit Kalilauge noch erkennbar.

8. Es wird der Vorschlag gemacht, die Bezeichnung »Pilzcellulose« im Sinne De Bary's fallen zu lassen, um Ungenauigkeiten vorzubeugen und für alle Fälle, wo das Bestehen der Membranen aus Chitin noch nicht einwandfrei nachgewiesen ist, von Fungin im Sinne Braconnot's zu sprechen.

Die Ausdehnung meiner Versuche auf verschiedene andere Pilze nach dem von mir angegebenen Verfahren behalte ich mir vor.

Schließlich sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Julius Wiesner für seine vielfachen Anregungen und Unterstützungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.